

PROGRAMME

N° 520

DES PRODUITS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Préparés dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3° ET 4° EXAMENS

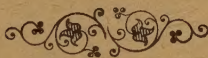
et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 18 janvier 1893

PAR

Alfred CABANIS

Né à Nîmes (Gard)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

- MM. J.E. DIACON (I. P. ☉), DIRECTEUR. *Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. ☉)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
L. COURCHET (A. ☉)..... { *Histoire naturelle des médicaments.*
 Botanique.
N..... *Physique*
N..... *Pharmacie.*
-

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

- MM. COURCHET, professeur..... *Organographie.*
MASSOL, chargé du cours..... *Physique.*
GAY, agrégé, chargé du cours... *Matière médicale.*
ASTRE, chargé du cours..... *Chimie minérale.*
GAY, agrégé..... *Pharmacie galénique.*
IMBERT, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*
-

AGRÉGÉS

- MM. G. MASSOL (A. ☉).
F. GAY. (A. ☉).
C. ASTRE (A. ☉), chargé des fonctions.
-

Secrétaire: H. GOT (I. P. ☉).

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ☉).

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA GRAND'MÈRE

A MON FRÈRE

A. CABANIS.

A ma Tante Cécile PENOT

A mon Oncle Léon CABANIS

Docteur en médecine

A MES PARENTS

A. CABANIS.

A MES MAITRES
de l'Ecole supérieure de pharmacie

A MES AMIS

A. CABANIS.

PROGRAMME

DES PRODUITS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

PREMIÈRE PARTIE

Préparations chimiques

I

ACIDE SULFURIQUE PUR. — SO^4H^2

HUILE DE VITRIOL

L'acide sulfurique, connu depuis longtemps sous le nom d'huile de vitriol, a été indiqué pour la première fois par Basile Valentin.

Préparation.— L'acide sulfurique se prépare dans l'industrie en oxydant l'acide sulfureux par l'acide azotique, en

présence de l'air et de la vapeur d'eau. Cette opération s'effectue dans de grandes chambres de plomb. L'acide sulfurique ainsi obtenu est concentré d'abord dans des cornues de plomb, puis dans des vases de verre ou de platine jusqu'à ce qu'il marque 66° à l'aréomètre de Baumé.

Impuretés et purification.— L'acide sulfurique du commerce est loin d'être pur ; pour l'usage médical, il ne doit être employé qu'après avoir été purifié.

Les principales impuretés qui souillent cet acide sont : des *matières organiques*, de *l'anhydride sulfureux*, des *composés nitreux*, du *sulfate de plomb*, de *l'acide chlorhydrique* et souvent de *l'arsenic*, quand le gaz sulfureux a été produit non par la combustion du soufre, mais par celle des sulfures métalliques contenant de l'arsenic ; etc.

Le *Codex* purifie l'acide sulfurique de la manière suivante :

On introduit 1000 gr. d'acide du commerce et 10 gr. de sulfate d'ammoniaque dans une cornue de verre, dans laquelle on a préalablement placé trois ou quatre spirales de fil de platine ou un peu de sable siliceux. On adapte à la cornue, sans bouchon ni lut, un ballon de verre ; on la recouvre d'un couvercle en tôle pour la préserver du refroidissement et on la chauffe, sur ses parois latérales seulement, au moyen d'une grille annulaire spéciale.

A l'aide de ces précautions, l'acide sulfurique distille sans soubresauts et, par conséquent, sans danger pour l'opérateur. Dès que l'on a recueilli le dixième environ du liquide, on remplace le récipient par un autre ballon sec et chaud et l'on met de côté le produit distillé qui renferme les *acides sulfureux* et *chlorhydrique*. On poursuit enfin la distillation, jusqu'à ce qu'on ait obtenu à peu près les deux tiers du liquide soumis à l'expérience. L'acide condensé, dans cette

dernière partie de l'opération, est pur. Celui qui reste dans la cornue retient l'*arsenic* (1) et le *sulfate de plomb*.

Le sulfate d'ammoniaque a pour effet de détruire les produits nitreux, avec lesquels il forme de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'azote qui se dégage (Pelouze).



L'acide sulfurique ne bout qu'à une température très élevée. Sa distillation est dangereuse. On évite tout danger en disposant la cornue dans une boîte en tôle et versant autour de la cornue du sable, de telle sorte que la cornue ne touche le métal par aucun point. On dispose le tout sur un fourneau et on entoure la boîte de charbons incandescents.

Les parties qui s'échaufferont les premières seront les parties supérieures, entourées d'une couche moins épaisse de sable à cause du diamètre plus grand de la cornue.

L'ébullition de l'acide se fera par la partie supérieure et par suite la distillation aura lieu sans soubresauts. Au lieu de recevoir directement l'acide dans un ballon, il est préférable de faire arriver le col de la cornue dans un tube de verre mince, d'environ 1 mètre de long, l'acide sulfurique se condense dans le col de la cornue et dans ce tube de verre, et coule goutte à goutte à son extrémité. On peut le recevoir directement dans un flacon. On évite par ce moyen la rupture du ballon, qui a souvent lieu par suite de la température élevée à laquelle se trouve l'acide qui tombe du col de la cornue dans le ballon.

(1) L'arsenic ne reste dans la cornue qu'autant qu'il est à l'état d'acide arsénique. Or, cette condition n'est sûrement remplie que dans le cas où l'acide sulfurique contient des produits nitreux. S'il n'en contient pas, il faut le chauffer avec un peu d'acide azotique pour oxyder l'acide arsénieux, qui, sans cette précaution, pourrait distiller avec lui (Bussy et Buignet).

Propriétés physiques et chimiques. — L'acide sulfurique est un liquide incolore, d'une consistance huileuse. Plus lourd que l'eau. Il bout à 325° , se volatilise sans laisser de résidu. Suivant Marignac, l'acide réputé pur retient encore un peu d'eau, que ne peut lui faire perdre la distillation. L'acide sulfurique se combine avec l'eau, avec un grand dégagement de chaleur; on observe en même temps une contraction de volume.

On connaît un hydrate de l'acide sulfurique, qui cristallise vers 0° , répondant à la formule $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

On connaît un second hydrate susceptible de cristalliser vers $+8^{\circ}$, ayant pour formule $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau le fait employer pour dessécher certains corps. Cette affinité est telle que l'acide sulfurique carbonise certaines substances organiques en formant de l'eau, aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène que ces substances renferment. La chaleur, le soufre, le phosphore et la plupart des métaux le réduisent en acide sulfureux. C'est un acide bibasique, il peut donc former deux espèces de sels : des sulfates acides et des sulfates neutres. Son énergie est considérable, il chasse presque tous les acides de leurs combinaisons.

Caractères. — 1° L'acide sulfurique précipite en blanc le chlorure de baryum. Le précipité est insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique.

2° Ce précipité de sulfate de baryte, calciné avec un mélange de charbon et de carbonate de soude, est réduit à l'état de sulfure, facilement reconnaissable.

Essai. — L'acide sulfurique pur doit être incolore (*matières organiques*). Chauffé sur une lame de platine, il doit se volatiliser sans résidu (*sels*). Mélangé à froid avec un peu de

sulfate de protoxyde de fer, il ne prend pas de coloration rose (*composés nitreux*). Introduit dans un appareil de Marsh, il ne donne pas d'anneau (*arsenic*).

Lorsqu'on verse sur lui une couche d'eau, sans agiter, la surface de contact des deux liquides ne se trouble pas (*sulfate de plomb*). Traité en solution étendue par le nitrate d'argent, on ne doit pas avoir de précipité (*acide chlorhydrique*).

Pharmacologie. — L'acide sulfurique a peu d'usages médicaux ; à l'intérieur, on l'emploie comme hémostatique, à la dose de 2 gr. par litre d'eau ; cette solution constitue la limonade sulfurique. A l'extérieur, il sert quelquefois comme caustique, il désorganise rapidement les tissus ; mais sa fluidité en rend l'usage difficile pour les cautérisations. Velpeau remédiait à cet inconvénient en mélangeant à l'acide la moitié de son poids de safran pulvérisé. Ricord remplaçait le safran par le charbon. Les pharmacopées anciennes sont encombrées de formules de tisanes, sirops, gargarismes, pommades à base d'acide sulfurique. L'eau de Rabel ou acide sulfurique alcoolisé est encore employée en pharmacie pour dissoudre le sulfate de quinine. L'acide sulfurique est un poison redoutable, dont l'action est si rapide qu'il est difficile de la combattre en temps utile.

Les substances les plus propres à neutraliser ses effets sont la magnésie et la chaux.

L'acide sulfurique doit se conserver dans des flacons secs, bouchés en verre et bien clos, étant très hygrométrique et étant coloré en brun par les matières organiques. On consomme d'énormes quantités d'acide sulfurique ; il sert, en effet, à la préparation de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique et, par suite, des chlorures décolorants, à la fabrication des superphosphates de chaux, de l'éther, du phosphore, de l'acide acétique, du sublimé corrosif, etc., etc.

II

NITRATE DE CUIVRE. — $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$

L'action de l'acide azotique sur le cuivre est utilisée pour la production du bioxyde d'azote; elle laisse pour résidu une solution d'azotate de cuivre, de laquelle il est facile d'en extraire ce sel. La formule de la réaction est la suivante :



Préparation. — On traite, à chaud, dans une capsule, de la tournure de cuivre par de l'acide azotique concentré. On ajoute peu à peu l'acide jusqu'à dissolution complète du métal. La liqueur est alors filtrée sur de l'amiant et évaporée dans une capsule en porcelaine. D'abord verte, elle devient bleue. Quand l'eau a été chassée presque complètement, on continue à chauffer pour volatiliser l'acide azotique en excès, sans perdre de vue cependant que vers 170° , l'azotate de cuivre commence à perdre de l'acide azotique, pour former un sel basique, vert, insoluble dans l'eau. On évite cela en terminant l'évaporation au bain-marie. On reprend ensuite par un peu d'eau et on fait cristalliser par refroidissement. Les cristaux, décantés et égouttés, sont séchés à l'étuve.

Propriétés.— Le nitrate de cuivre cristallise avec trois molécules d'eau. Il se présente en aiguilles bleues, déliquescentes; fusible à 114° en perdant de l'eau.

Ce sel est soluble dans l'eau.

Pharmacologie.— Le nitrate de cuivre peut être considéré comme un succédané du sulfate de cuivre. Comme ce dernier, c'est un caustique cathérétique. Les plaies touchées par un crayon de nitrate de cuivre deviennent sanguinolentes. On l'a essayé dans plusieurs cas d'ulcérations de la gorge et de la langue.

En terminant l'histoire du nitrate de cuivre, disons que ce sel est aujourd'hui complètement négligé; il n'est que très rarement employé.

III

ETHER SULFURIQUE PUR. — (C²H⁵)²O

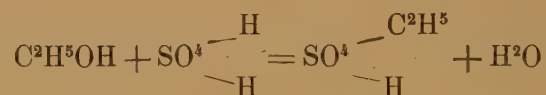
ETHER, ÉTHER ORDINAIRE, OXYDE D'ÉTHYLE

Ce composé a été découvert par Valérius Cordius en 1540.

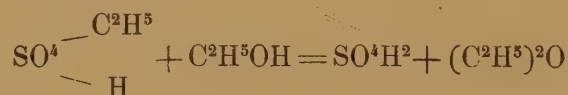
Préparation.— L'éther ordinaire se produit lorsqu'on chauffe à 140° de l'alcool avec de l'acide sulfurique concentré.

Williamson a montré que l'éthérification s'exécute en deux phases et en a donné la théorie suivante:

L'alcool, en présence de l'acide sulfurique, s'y combine, il y a formation de l'eau et de l'acide éthylsulfurique.



C'est là la première phase. Mais cet acide éthylsulfurique, chauffé à 140° en présence d'un excès d'alcool, se dédouble, en régénérant de l'acide sulfurique et formant de l'éther.



L'acide sulfurique ainsi régénéré agit de nouveau sur l'alcool pour former de l'acide éthylsulfurique, qui, à son tour,

au contact d'un excès d'alcool et sous l'influence de la chaleur, donne de nouveau de l'éther et de l'acide sulfurique; et ainsi de suite. L'éther ainsi obtenu est lavé avec un lait de chaux pour enlever l'acide sulfureux qui se forme, en petite quantité, pendant l'opération et qui souille le produit obtenu. On décante et on lave avec de l'eau pure; enfin on distille l'éther au bain-marie, sur du chlorure de calcium pour le dessécher.

Purification.— *Procédé de MM. J. Regnault et Adrian.*

— L'éther que nous livre le commerce n'est pas pur. Il contient: de l'eau, de l'alcool, de l'huile douce de vin et souvent de l'acide sulfureux.

Pour le rectifier, on l'agite avec une solution concentrée de potasse ou de soude, et on le laisse macérer ainsi vingt-quatre heures. On décante, ensuite, l'éther avec un siphon; on l'introduit avec un peu d'huile d'œillet dans un alambic bien sec. On distille, en ne recueillant seulement que les quatre premiers cinquièmes de l'éther. On le débarrasse ainsi des hydrocarbures qu'il peut contenir.

Mais il renferme encore de l'alcool et de l'eau. On le lave alors avec deux fois son volume d'eau distillée, on le décante après repos et on le met en contact pendant trente-six heures, avec le dixième de son poids, d'un mélange à parties égales de chlorure de calcium fondu et de chaux éteinte calcinée. On distille au bain-marie et on ne recueille que les neuf premiers dixièmes, le dernier dixième est rejeté. On obtient ainsi de l'éther pur

Sortes commerciales.— Dans le commerce on trouve quatre sortes d'éther, qu'on différencie par la densité ou par le degré pris à l'aréomètre de Baumé.

1° *Ether pur*; ne renfermant ni traces d'eau, ni d'alcool, de densité à $+15^{\circ}=0,720$, marquant 66° B.

C'est là l'éther chimiquement pur, l'éther anesthésique.

2° *Éther rectifié du commerce*; c'est la sorte commerciale pure, il renferme 3 o/o d'alcool et des traces d'eau.

$D=0,724$ à $+15^{\circ}$, ce qui correspond à 65° B.

3° *Ether à 62° B*; assez impur. $D=0,735$ à $+15^{\circ}$.

Cet éther est réservé pour l'usage vétérinaire.

4° *Éther à 56° B*; il renferme 25 o/o d'alcool, 3 o/o d'eau et des éléments étrangers. $D.$ à $+15^{\circ}=0,758$.

Le Codex indique de préparer :

1° *L'éther pur* ou *anesthésique*.

2° *L'éther à 56° B*; en mêlant 700 gr. d'éther rectifié du commerce (éther à 65° B.) avec 300 gr. d'alcool à 90° .

3° *La liqueur d'Hoffman*; en mêlant 100 gr. d'éther rectifié du commerce avec 100 gr. d'alcool à 90° .

Nous voyons donc que la matière première, c'est l'éther à 65° B. ou éther rectifié du commerce.

Propriétés.— L'éther pur est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur vive, agréable et caractéristique. Il a une réaction neutre; plus léger que l'eau, sa densité est de $0,720$ à $+15^{\circ}$. Il bout à 35° . Il est très combustible, sa vapeur est excessivement inflammable, très dense, et gagne très rapidement les parties inférieures de l'atmosphère, aussi ne doit-on pas manier de l'éther dans des appartements où il existe un foyer. Cette vapeur, dans les lieux clos, forme avec l'air un mélange détonant; il est prudent de ne pas pénétrer avec une lumière dans les lieux où l'on conserve de quantités notables d'éther. Il ne se solidifie pas facilement quand il est pur, pas même à -100° . S'il contient des traces d'eau, il se congèle vers -31° . L'éther se dissout dans dix fois son poids d'eau; en toutes proportions dans l'alcool;

il dissout un peu l'eau, le soufre, le phosphore, plus facilement le brome, l'iode, les huiles fixes et volatiles, les résines, les alcaloïdes.

Il ne dissout pas la morphine, les glucosides.

Impuretés et falsifications. — On devra rechercher dans l'éther, comme impuretés ou falsifications : de l'eau, de l'alcool, de l'huile douce de vin, des acides, des alcalis, des corps gras, qu'on peut y ajouter frauduleusement.

a. Recherche de l'eau. — 1° La densité nous donnera, dans ce cas, une bonne indication ;

2° Pour déceler des traces d'eau, on peut employer du sulfate de cuivre anhydre. Ce sel est blanc, projeté dans un peu d'éther à essayer ; il restera incolore si l'éther ne renferme pas d'eau ; dans le cas contraire, il s'hydratera et deviendra bleu.

b. Recherche de l'alcool. — 1° L'éther pur, en présence d'un cristal de fuchsine, ne dissout pas ce dernier ; au contraire, s'il renferme de l'alcool, la fuchsine sera dissoute et on aura une liqueur rouge ;

2° En chauffant l'éther à essayer avec un peu d'iode et quelques gouttes de solution de soude, on aura un précipité jaune d'iodoforme, si l'éther contient de l'alcool ; rien de pareil s'il est pur ;

3° On peut encore rechercher l'alcool en se basant sur ce que l'éther pur est très peu soluble dans l'eau, mais sa solubilité augmente quand il contient de l'alcool.

Pour cela, dans un tube divisé en centimètres cubes, nous mettrons 10^{cc} d'éther et 10^{cc} d'eau distillée ; on agite et on laisse reposer.

Le volume de l'eau sera augmenté de 1^{re} au plus si l'éther est pur ; au contraire, il augmentera bien davantage si l'éther contient de l'alcool.

c. Recherche de l'huile douce de vin. — Ce produit se reconnaîtra à sa mauvaise odeur :

1° On verse un peu d'éther sur la main, et, lorsque l'éther commence à être complètement volatilisé, on perçoit une mauvaise odeur. Rien de pareil si l'éther est pur.

2° On peut encore distiller de l'éther au bain-marie ; il restera, à la fin de l'opération, un liquide épais, moins volatil, ayant une odeur forte, désagréable, si l'éther n'est pas pur.

d. Recherche des acides et alcalis. — L'éther pur a une réaction neutre ; un morceau de papier de tournesol nous montrera donc de suite si l'éther est acide ou alcalin.

e. Recherche des corps gras. — Quelques gouttes d'éther pur versées sur un morceau de papier à filtrer se volatiliseront sans laisser une tache ; au contraire, si l'éther est falsifié par des corps gras, le papier restera taché.

f. Recherche des matières organiques. — L'éther pur, agité avec un peu d'acide sulfurique pur, ne colore pas ce dernier ; l'acide sulfurique sera coloré si l'éther renferme des matières organiques.

Conservation. — L'éther se conserve assez bien ; cependant il n'est pas inaltérable à l'air et à la lumière. Il absorbe de l'oxygène, il s'oxyde peu à peu et se convertit en acide acétique. Mais cette altération est bien lente. L'éther sera

conservé dans des bouteilles qu'on aura soin de ne pas remplir exactement, étant très dilatable par la chaleur. On le conservera à la cave, dans des lieux frais.

Pharmacologie. — L'éther est anesthésique et antispasmodique. Son pouvoir anesthésique, découvert en 1846 par le D^r Jakson, est plus faible que celui du chloroforme; mais il n'aurait pas d'action sur le cœur comme ce dernier.

Comme toutes les substances qui se réduisent en vapeur à une température peu élevée, l'éther, appliqué sur la peau, produit une réfrigération qui peut aller jusqu'à l'anesthésie locale. Introduit dans les voies digestives, il amène une excitation suivie de sédation qui le fait prescrire journellement contre la gastralgie, la crampe d'estomac, etc.

On l'emploie, en pharmacie, comme véhicule des teintures éthérées, comme dissolvant dans la préparation des extraits éthérés; on se sert alors, dans ce cas, de l'éther à 56° B.

On emploie l'éther officinal dans la préparation du tannin, du collodion, etc.

L'éther entre dans une foule de préparations pharmaceutiques, dont les principales sont : le sirop d'éther, l'eau éthérée, la liqueur d'Hoffman.

On fait aussi des capsules d'éther, une gelée d'éther, des liniments, mixtures, potions antispasmodiques à base d'éther.

Disons en terminant que ce médicament est improprement appelé éther sulfurique, car il ne contient pas traces d'acide sulfurique. Il serait plus exact de le nommer oxyde d'éthyle.

IV

CHLORURE STANNIQUE.— SnCl_4

BICHLORURE, TÉTRACHLORURE, PERCHLORURE D'ÉTAIN

Préparation. — On prépare le chlorure stannique à l'état anhydre, appelé aussi *liqueur fumante de Libavius*, en traitant de l'étain par un excès de chlore. L'étain est placé dans une cornue de verre tubulée, que l'on chauffe légèrement. Un courant de chlore sec arrive par la tubulure et réagit sur le métal, la combinaison a lieu avec production de lumière. Le chlorure stannique produit va se condenser dans le récipient refroidi.

On peut aussi préparer ce produit en distillant un mélange de sulfate d'étain anhydre et de sel marin (Wurtz); en distillant du sublimé corrosif avec de l'étain, on peut encore obtenir du chlorure stannique.

Propriétés. — Le perchlorure d'étain est un liquide incolore quand il est pur, jaunâtre quand il retient un peu de chlore libre. Il répand d'abondantes fumées blanches à l'air par suite de la formation d'un hydrate, le chlorure stannique étant très avide d'eau et très volatil à la température ordinaire. Quelques gouttes versées dans de l'eau y produisent un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans ce liquide. Il bout à 120° , sa densité est égale à 2,28.

Mis en contact avec une petite quantité d'eau, il forme un hydrate, $\text{SnCl}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$ cristallisant en prismes rhomboïdaux, incolores.

Ce chlorure stannique hydraté est appelé, dans le commerce, *oxymuriate d'étain*. On peut l'obtenir en attaquant l'étain par l'eau régale, ou plus ordinairement en faisant passer un courant de chlore gazeux dans le protochlorure d'étain, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus les sels d'or. On la concentre alors jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse par le refroidissement.

Le chlorure stannique forme, avec beaucoup de chlorures basiques, des chlorures doubles, qui cristallisent facilement. Il peut agir aussi comme dissolvant sur un grand nombre de corps.

Usages. — Un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique, en proportions égales, produit dans les sels d'or un précipité violet, connu sous le nom de *pourpre de Cassius*, employé dans les arts pour dorer la porcelaine.

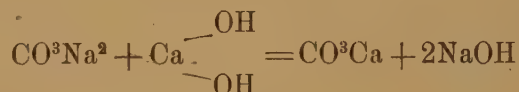
Le chlorure stannique est utilisé en teinture pour rehausser l'éclat de certaines couleurs et pour en fixer d'autres qui exigent un mordant.

V

SOUDE A L'ALCOOL. — NaOH

La soude caustique du commerce renferme certaines impuretés inhérentes à sa préparation.

La préparation de ce produit est basée sur la décomposition du carbonate de soude par la chaux, en présence de l'eau.



Purification. — La soude ainsi obtenue porte le nom de *soude à la chaux*. Elle peut contenir, lorsqu'elle a été préparée avec du carbonate de soude impur, du *chlorure*, du *sulfate*, de l'*azotate* de soude, de la *chaux* et du *carbonate de soude*, qui s'est reformé pendant l'évaporation.

Tous ces produits sont insolubles dans l'alcool, ce qui nous donne de suite un moyen de purification.

Pour purifier la soude caustique, on la divise grossièrement, on la met en macération avec son poids d'alcool à 90° dans un vase de verre bien bouché et l'on agite souvent pour favoriser la dissolution. Après quarante-huit heures, on décante la partie liquide et on verse la même quantité d'alcool sur le résidu. On décante, après le même temps, et on fait un troisième traitement semblable. On réunit les solutions

alcooliques, on les laisse déposer dans un flacon étroit et bien bouché; on décante le liquide clair et on le distille dans une cornue de verre jusqu'à moitié de son volume. On achève la concentration dans une capsule d'argent. Sur la fin de l'opération, le liquide devient rouge foncé; quelques instants après, on voit apparaître à la surface une matière noire charbonneuse, qu'il faut enlever avec soin pour qu'elle ne colore pas le produit. Lorsque le liquide sera en fusion tranquille et que, malgré l'intensité du feu, il ne présentera plus d'apparence d'ébullition, on le versera sur une plaque d'argent (Codex).

Ainsi purifiée, la soude est nommée *soude à l'alcool*. Elle n'est pas chimiquement pure. Elle a retenu un peu de chlorures et de nitrates; de plus, elle est toujours un peu carbonatée. Elle doit être conservée dans des flacons bien secs et bien bouchés.

Propriétés. — L'hydrate de soude est un produit solide; blanc, onctueux au toucher. Il fond au rouge sombre, se volatilise au rouge blanc. Il est déliquescent et soluble dans l'alcool. C'est un des alcalis les plus puissants, très avide de l'acide carbonique, donne un carbonate qui devient sec et pulvérulent à la longue au lieu d'être déliquescent, comme le carbonate de potasse.

Comme toutes les bases alcalines, la soude verdit le sirop de violettes, brunit le curcuma, ramène au bleu le tournesol rougi par un acide.

Essai. — La soude caustique pure doit se dissoudre *sans résidu* dans l'eau et dans l'alcool. Elle ne doit pas faire effervescence quand on la sature par l'acide azotique et la liqueur ne doit précipiter ni par l'azotate d'argent (chlo-

rures), ni par l'azotate de baryum (sulfates). Calcinée dans un creuset d'argent, elle ne perd de son poids que si elle a été frauduleusement additionnée d'eau.

Pharmacologie.— Bien que l'hydrate de soude soit aussi caustique que l'hydrate de potasse et possède sous ce rapport des propriétés identiques, il est à peine usité; on se sert surtout en médecine du dernier de ces corps. On doit néanmoins remarquer qu'à défaut de l'une de ces combinaisons, l'autre pourrait la remplacer d'une façon satisfaisante. Déposés sur les téguments, ces alcalis désorganisent les tissus, en produisant un ramollissement des parties touchées. Appliqués sur la peau, ils détruisent presque instantanément l'épiderme, et, après quelques heures, le derme. L'eschare est molle, mal circonscrite et l'action du caustique s'étend ordinairement au delà du point sur lequel on a voulu la limiter.

C'est pour atténuer cette diffusion du caustique que, dans la *poudre de Vienne*, la potasse est intimement mélangée à la chaux. Si, en médecine, l'hydrate de soude n'est pas employé, à l'état solide, comme caustique, on fait usage, dans quelques opérations pharmaceutiques, de sa solution concentrée, connue sous le nom de *lessive des savonniers*.

Lessive des savonniers

Carbonate de soude sec du commerce.	500 gr.
Chaux vive.	400 gr.
Eau.	6000 gr.

On éteint la chaux et on délaie dans l'eau, on ajoute le carbonate de soude et on fait bouillir le mélange pendant une demi-heure dans une chaudière en fer, en agitant et en

remplaçant l'eau qui s'évapore. Quand la soude a perdu tout son acide carbonique, on jette le tout sur une toile. On lave bien le résidu, on réunit les solutions et on les évapore rapidement dans une bassine d'argent, jusqu'à ce que le liquide, bouillant, marque 1,28 au densimètre (Codex).

C'est cette liqueur qui constitue la lessive des savonniers. Elle renferme en centièmes environ 23 gram. d'oxyde de sodium anhydre, correspondant à 29 gram. de soude hydratée. Elle renferme en outre les sels étrangers qui se trouvaient dans le carbonate de soude. On la conserve dans des flacons fermés par de bons bouchons de liège bouillis dans la cire ou dans la paraffine.

VI

ACIDE BENZOÏQUE. — $C^7H^6O^2$

FLEURS DE BENJOIN

L'acide benzoïque a été découvert par Blaise de Vigenère.

Préparation.— 1° *Voie sèche.*— On extrait l'acide benzoïque du benjoin, où il s'y trouve tout formé, en soumettant celui-ci à l'action d'une chaleur ménagée. On réduit le benjoin en poudre grossière, on le mélange avec son poids de sable fin. On place le mélange dans une terrine, sur les bords de laquelle on colle une feuille de papier à filtrer bien tendue. On place ensuite sur la terrine un long cône de carton blanc, qui s'adapte exactement sur elle, et on lute avec du papier collé. On place la terrine sur un feu modéré, de telle sorte que le fond seulement soit exposé à l'action de la chaleur pendant une ou deux heures. On laisse refroidir et on délute. L'acide, dont les vapeurs ont été filtrées à travers le papier, s'est déposé en longues aiguilles à la surface intérieure du cône. On est guidé, dans la conduite de l'opération, par les vapeurs blanches que laisse échapper une petite ouverture, qu'il convient de pratiquer au sommet du cône. Lorsque ces vapeurs sont abondantes, on ralentit le feu ; on l'active quand elles sont peu apparentes. Le résidu, réduit en poudre et chauffé de nouveau, fournit un deuxième

produit moins blanc que le précédent. — 1.000 gram. de benjoin peuvent donner 40 gram. d'acide benzoïque. L'avantage essentiel de ce mode opératoire réside dans la feuille de papier, qui forme un filtre à travers lequel les vapeurs d'acide benzoïque peuvent pénétrer et où l'huile empyreumatique et colorante reste presque entièrement condensée. Ce procédé réussit très bien et donne des cristaux parfaitement blancs. L'acide benzoïque, obtenu par sublimation, contient toujours un peu d'huile volatile, à laquelle il doit son odeur suave et une partie de ses propriétés. Il était connu autrefois et peut être désigné encore sous le nom de *fleurs de benjoin*, afin de le distinguer de l'acide obtenu par le procédé suivant.

2° *Voie humide.*— On traite le benjoin par de la chaux, et on décompose, par un acide, le benzoate de chaux ainsi formé; on fait bouillir pendant une demi-heure dans une chaudière en fonte et en agitant :

Benjoin pulvérisé	1000 gram.
Chaux éteinte	500 —
Eau	6000 —

On filtre sur une toile et on traite le résidu deux fois, de la même manière, avec de nouvelle eau. On réunit les liqueurs; on les réduit à 5 litres, par évaporation. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide, l'acide benzoïque se sépare et cristallise par refroidissement.

Comme il reste souillé d'une petite quantité de matière résineuse, il est nécessaire de le purifier par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. On sèche à l'étuve les cristaux obtenus.

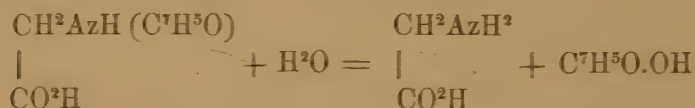
Dans cette opération, la chaux forme avec l'acide benzoï-

que et même avec une petite quantité de résine des combinaisons solubles. L'acide chlorhydrique décompose ces combinaisons, s'empare de la chaux et met en liberté l'acide benzoïque et la résine.

Pour éviter le mélange de celle-ci à l'acide benzoïque, on conseille de faire passer dans la solution de benzoate calcaire un courant d'acide carbonique qui précipite la résine, sans décomposer le benzoate de chaux.

On filtre et on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique.

3^{me} méthode. — On peut encore obtenir de l'acide benzoïque en faisant bouillir, avec des acides ou des alcalis, l'acide hippurique ou benzoyl-glycocolle; ce dernier s'assimile les éléments de l'eau et se dédouble en glycocolle et acide benzoïque.



Purification. — L'acide benzoïque, principalement celui que fournit la voie sèche, est imprégné de résine, d'huile volatile. Pour le purifier, on le fait chauffer avec de l'acide nitrique moyennement concentré, lequel ne l'altère pas sensiblement, mais détruit les matières oléo-résineuses qui l'accompagnent.

On peut encore, suivant Righini, faire bouillir l'acide benzoïque avec de l'acide sulfurique étendu de 4 à 5 fois son poids d'eau. Les substances étrangères sont oxydées, tandis que l'acide benzoïque est à peine attaqué.

Propriétés. — L'acide benzoïque est blanc, cristallisable en longues aiguilles soyeuses ou en lamelles brillantes,

d'une saveur acidule et âcre. A peine soluble dans l'eau froide, soluble dans 12 parties d'eau bouillante; il est très soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 121°, bout à 249° et se sublime avant d'entrer en ébullition. Il forme avec les bases des sels nombreux et cristallisables.

Essai et falsifications.— On peut y trouver, mélangé frauduleusement, du *carbonate de chaux*, de l'*acide hippurique*, de l'*acide cinnamique*, du *sucre*, de l'*amiante*, du *sulfate de chaux*, etc.

L'acide benzoïque doit :

- 1° Etre complètement soluble dans l'alcool;
- 2° Se volatiliser complètement par l'action de la chaleur;
- 3° Sa solution aqueuse ne doit, après avoir été acidulée par l'acide azotique, précipiter ni par le chlorure de baryum ni par l'azotate d'argent;
- 4° Le *carbonate de chaux* se reconnaît à l'effervescence qu'il produit avec les acides et par le précipité blanc que donne l'oxalate d'ammoniaque ;
- 5° Le *sucre* est caractérisé par l'acide sulfurique concentré qui le noircit, tandis qu'il n'altère pas l'acide benzoïque pur ;
- 6° Pour rechercher l'*acide hippurique*, on chauffe le produit avec l'acide azotique, on évapore à siccité et on expose le résidu à l'action des vapeurs ammoniacales; s'il y a de l'acide hippurique, on aura une teinte violette;
- 7° Si en distillant un peu d'acide benzoïque avec un mélange de dichromate de potasse et d'acide sulfurique on obtient l'odeur d'essence d'amandes amères, il y a de l'*acide cinnamique*.

Pharmacologie. — L'acide benzoïque est un stimulant diffusible et un modificateur de la sécrétion urinaire. Il entre dans la composition des *pilules balsamiques de Morton* ; il communique ses propriétés au benjoin et à tous les médicaments dans lesquels on fait entrer ce baume.

Dans l'organisme, il se transforme en acide hippurique. On l'a proposé contre les diathèses urique et phosphatique. On le prescrit à la dose de 1 à 2 grammes par jour, en portions ou en pilules ; sa saveur est âcre ; il est irritant pour les muqueuses avec lesquelles on le met en contact.

Quelques médecins lui préfèrent les benzoates de soude, de chaux, d'ammoniaque.

DEUXIÈME PARTIE

Préparations pharmaceutiques

I

EXTRAIT DE COCA (alcoolique)

I. — Des extraits alcooliques. — On donne le nom d'extrait au produit de l'évaporation jusqu'à consistance molle, ferme ou sèche d'un suc végétal ou animal, ou d'une solution obtenue en traitant une substance végétale ou animale par un véhicule vaporisable, tel que l'eau, l'alcool, l'éther, etc.

Selon la nature du véhicule qui sert à les préparer, les extraits peuvent être divisés en extraits aqueux, alcooliques, éthérés.

L'alcool présente, comme agent de dissolution, de nombreux avantages dans la préparation des extraits :

- 1° Il dissout plusieurs matières insolubles dans l'eau ;
- 2° Il ne dissout pas certains principes inertes qui sont solubles dans l'eau.

Aussi les extraits alcooliques sont-ils ordinairement plus actifs que les extraits aqueux ; en outre, comme l'évaporation s'effectue à une assez basse température et en grande partie

à l'abri du contact de l'air, les chances d'altération se trouvent singulièrement diminuées.

Enfin, les extraits alcooliques sont d'une bonne conservation par suite de l'absence d'albumine végétale, des matières sucrées, gommeuses, mucilagineuses qui sont très sujettes à fermenter.

La préparation des extraits alcooliques comprend trois opérations : traitement du médicament par l'alcool, distillation de la liqueur alcoolique et concentration du résidu.

a. Traitement par l'alcool. — On se sert de l'alcool faible, 60°, lorsque les substances à épuiser sont riches en principes extractifs (digitale, quinquina, etc.); on le prend plus fort, 80°, quand il s'agit de dissoudre presque exclusivement des alcaloïdes, des résines ou des essences (noix vomique, fève de Calabar, etc.).

On a recours généralement, pour préparer les extraits alcooliques, à la macération ou à la lixiviation; toutefois, certains extraits, comme ceux de semences de colchique ou de fève de Calabar, exigent la digestion.

b. Distillation. — La liqueur alcoolique, une fois obtenue, est distillée au bain-marie pour en retirer l'alcool. Cette opération offre, en outre, l'avantage de concentrer partiellement le liquide à l'abri de l'air.

c. Concentration. — Ce qui reste dans l'alambic est enfin évaporé au bain-marie ou dans le vide, ce qui vaut mieux, jusqu'à consistance d'extrait.

Caractères. — Les extraits alcooliques sont un peu moins colorés et vraisemblablement moins altérés que les extraits aqueux; ces qualités dépendent du mode d'évaporation. Leur

composition diffère des extraits aqueux par la présence, en proportion plus élevée, des alcaloïdes, des résines, des essences et des corps gras, et par la diminution des principes extractifs, surtout lorsqu'ils sont préparés avec l'alcool à 80°; il résulte de cela que les extraits alcooliques offrent, en général, une énergie plus considérable que celle des extraits aqueux. Ces deux espèces de médicaments ne peuvent donc pas se suppléer réciproquement. Aussi, lorsqu'on prépare avec la même substance un extrait aqueux et un extrait alcoolique, et que le médecin ne désigne pas celui qu'il entend prescrire, le *Codex* ordonne de *délivrer toujours l'extrait aqueux*.

II.— De l'extrait alcoolique de coca.— La *coca* ou le coca (*Erythroxylum coca*, famille des Erythroxylées) est un petit arbre originaire du Pérou, cultivé dans les Andes du Pérou à une altitude de 2.000 à 9.000 pieds au-dessus du niveau de la mer, en Bolivie, au Brésil, etc. — Ses feuilles constituent le produit officinal, elles sont alternes, courtement pétiolées, entières, elliptiques et un peu aiguës, toujours terminées par une petite pointe molle. De chaque côté de la nervure médiane existe une ligne très fine, trace d'ancien pli dans le bourgeon. Elles sont colorées en vert foncé au-dessus et en vert pâle au-dessous. Elles ont une odeur spéciale aromatique, surtout quand elles sont immergées dans l'eau chaude. Ce produit a été introduit dans la thérapeutique française depuis une quinzaine d'années environ. Les feuilles de coca sont usitées dans l'Amérique du Sud, en Bolivie, au Pérou, au Mexique, depuis un temps immémorial, sous forme de masticatoire, pour apaiser la faim. C'est un médicament d'épargne comme le thé, le maté, le café, qui arrête le mouvement de dénutrition.

A faible dose, la coca détermine une augmentation passagère de la sécrétion salivaire, bientôt suivie d'un sentiment de chaleur épigastrique, avec sécheresse à la gorge ; à haute dose, elle agit comme un narcotique et l'on observe alors un sentiment de bien-être général, accompagné de paresse corporelle et intellectuelle et de ralentissement du pouls.

L'usage, avec abus, de cette substance, amène l'incertitude de la démarche, le délire et l'aliénation mentale.

Les feuilles de coca renferment deux alcaloïdes principaux :

1° L'*hygrine*, liquide volatil, non vénéneux, formant des sels solides avec les acides dont l'odeur rappelle la triméthylamine ;

2° La *cocaïne*, cristallise en prismes, incolore, inodore, saveur amère. Ayant une action physiologique qui offre une certaine ressemblance avec celle des narcotiques et surtout avec celle de l'atropine. La cocaïne jouit en effet de propriétés anesthésiques remarquables. Mise en contact avec la cornée (2 gouttes d'une solution à 2 % de chlorhydrate de cocaïne), elle produit une anesthésie de quelques minutes et permet de pratiquer ainsi certaines opérations sans douleur.

On administre la coca à la dose de 1 à 4 grammes. On l'emploie en infusion, poudre, pilules, cigarettes, extrait, sirop, vin, etc. On l'a préconisée contre la stomatite, le rhumatisme, l'anorexie, les embarras gastriques, etc.

Le Codex mentionne plusieurs formules concernant les feuilles de coca. Voici ce qu'il dit au sujet de l'extrait :

Feuilles sèches de coca	1000 gr.
Alcool à 60°	6000 —

On réduit les feuilles de coca en poudre, on les introduit dans un appareil à déplacement. On verse sur cette poudre

la quantité d'alcool nécessaire pour qu'elle en soit pénétrée dans toutes ses parties, on ferme l'appareil et on laisse les deux substances en contact pendant douze heures. Au bout de ce temps, on rend l'écoulement libre et on fait passer successivement sur les feuilles de coca la totalité de l'alcool prescrit. On distille la liqueur pour en retirer l'alcool et on concentre au bain-marie en consistance d'extrait mou.

On obtient un extrait de coloration brunâtre, ayant l'odeur franche de la drogue.

L'extrait de coca est rarement employé.

II

COLLODION

Le collodion est un médicament d'importation américaine; son introduction dans la thérapeutique remonte à 1847, elle est due à John Parker Maynard, étudiant en médecine de l'Université de Boston.

Ce produit est une dissolution plus ou moins concentrée de *fulmi-coton* ou *pyroxyline* dans un mélange en proportions convenables d'alcool et d'éther. Avant de nous occuper spécialement du collodion, nous devons dire ici quelques mots sur les propriétés et sur la préparation de la pyroxyline elle-même.

Cette substance, découverte par Schoenbrein, en 1847, est une matière très explosive.

Elle a l'apparence du coton, mais son toucher est plus raide. L'eau, l'alcool et l'éther ne dissolvent pas le fulmi-coton; mais ce composé est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, dans l'acide acétique et dans l'éther acétique. Pour obtenir un bon collodion répondant aux conditions voulues de continuité dans l'enduit qu'il laisse sur les tissus, de solidité suffisante de la couche de pyroxyline et d'homogénéité de la solution éthéro-alcoolique, il importe d'abord de préparer convenablement la base du médicament, c'est-à-dire le fulmi-coton.

Deux procédés peuvent être mis en usage, et le choix que l'on peut faire de l'un d'eux est seulement dicté par la quantité plus ou moins grande de matière que l'on doit traiter.

1^{er} Procédé.— Il convient à la préparation de petites quantités de pyroxyline.

Nitrate de potasse pulvérisé.. . . .	1000 gr.
Acide sulfurique.	2000 —
Coton sec cardé.	100 —

On mélange l'acide et le sel dans une terrine; on y plonge le coton. Après 10 ou 15 minutes on le retire, on le lave bien à l'eau froide et on le dessèche à l'air libre.

2^e Procédé. — On pèse dans un vase de grès vernissé :

Acide sulfurique officinal,	1000 gr.
— azotique officinal	500 —
Coton cardé et séché à 100°	55 —

On laisse refroidir le mélange à 30° et on y plonge par petites portions le coton cardé. On abandonne le tout pendant 24, 36 ou 48 heures, selon que la température est de 35°, 25° ou 15°. On retire le coton, on le lave à grande eau pour lui enlever jusqu'à la dernière trace d'acide, et on le fait sécher à l'air libre. Le Codex a adopté ce dernier procédé.

Préparation du collodion.— Pour préparer le collodion avec la pyroxyline ainsi obtenue, le Codex donne la formule suivante :

Fulmi-coton.	5 gr.
Ether rectifié du commerce.	75 —
Alcool à 95°	20 —

On fait dissoudre le fulmi-coton dans le mélange d'alcool et d'éther. On obtient le *collodion élastique* en ajoutant à

la formule précédente 7 gr. d'huile de ricin. La pharmacopée germanique ne prescrit que 2 p. 100 d'huile de ricin.

Propriétés. — Le collodion préparé par le Codex, appliqué sur la peau, se dessèche rapidement. L'enduit qu'il laisse est souple s'il contient de l'huile, tandis qu'il est dur et rétracté s'il n'est pas huileux. On recherche tantôt l'une et tantôt l'autre de ces qualités. Soubeiran prescrivait, pour le rendre élastique, une quantité d'huile plus forte encore que celle du Codex. La dissolution du fulmi-coton est souvent longue à effectuer. Pour l'accélérer, quelques auteurs proposent d'imprégner d'abord le fulmi-coton avec l'éther et d'ajouter ensuite l'alcool. La dissolution est alors instantanée.

Pharmacologie. — Le collodion sert habituellement à produire un vernis protecteur sur l'épiderme et sur les plaies. On l'étend, avec un pinceau, en couche assez épaisse pour qu'elle résiste au frottement. On s'est servi de cette préparation pour faire avorter diverses inflammations, contre l'érysipèle, les brûlures, les engelures ; on l'a appliqué même dans des cas de péritonite et de pleurésie. Rarement, on en fait un véhicule médicamenteux. On a cependant donné des formules de collodion aux cantharides et à la cantharidine, au sublimé, à la morphine, à l'acide phénique, au tannin, à l'iodoforme, etc. Ces collodions sont à peu près sans emploi.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 10 janvier 1893.
le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide sulfurique pur.

Nitrate de cuivre.

Ether sulfurique pur.

Chlorure stannique.

Soude à l'alcool.

Acide benzoïque.

Extrait de coca.

Collodion.
